



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-301787

出 願 人

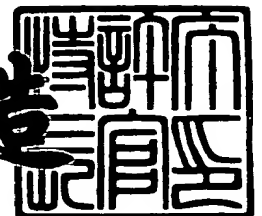
Applicant(s):

株式会社日本自動車部品総合研究所  
株式会社デンソー

2001年 9月14日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3085224

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1808

【提出日】 平成12年10月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 小池 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 田中 政一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 近藤 寿治

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

【代表者】 小林 久徳

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代表者】 岡部 弘

【代理人】

【識別番号】 100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック担体およびセラミック触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、上記基材セラミックの気孔率が 10 % 以上であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 2】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、セル密度が  $100 \text{ 個} / \text{inch}^2$  以上であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 3】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル壁が表面に凹凸を有していることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 4】 上記セル壁表面を波形面または粗面とした請求項 3 記載のセラミック触媒体。

【請求項 5】 上記セル壁の表面から内方に突出する複数の突起を設けた請求項 3 記載のセラミック触媒体。

【請求項 6】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記ガス流路が非直線状であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 7】 上記担体全体が湾曲している請求項 6 記載のセラミック触媒体。

【請求項 8】 上記多数のセルが流れ方向に湾曲している請求項 6 記載のセラミック触媒体。

【請求項 9】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル断面形状が、多角形、L 字形、凸形、十字形、S 字形、鼓形、またはこれらを組み合わせた形状であることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 10】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有

し、上記多数のセルが、セル壁に多数の貫通孔を有していることを特徴とするセラミック担体。

【請求項 1 1】 内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有する複数のセラミック担体を、ガス流れ方向に直列に配設してなり、かつ上記複数のセラミック担体のセル壁が接続部において不連続となるように配置したことを特徴とするセラミック担体。

【請求項 1 2】 請求項 1 ないし 1 1 のいずれか記載のセラミック担体に、コート層を形成することなく、触媒を直接担持してなるセラミック触媒体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等を使用されるセラミック触媒体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

排ガス浄化用触媒として、従来より、高耐熱衝撃性のコーディエライトハニカム構造体よりなる担体表面を、 $\gamma$ -アルミナで被覆（コート）し、貴金属触媒を担持させたものが広く用いられている。コート層を形成するのは、コーディエライトの比表面積が小さく、そのままでは、必要な量の触媒成分を担持させることができないからで、 $\gamma$ -アルミナのような高比表面積材料を用いて、担体の表面積を大きくしている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、担体のセル壁表面を $\gamma$ -アルミナでコートすることは、重量増加による熱容量増加をまねく。近年、触媒の早期活性化のために、セル壁を薄くして熱容量を下げるのが検討されているが、コート層を形成すると、その効果が半減してしまうことから、その改善が課題となっていた。また、各セルの開口面積が低下するため圧損が増加し、担体としての熱膨張係数がコーディエライトのみの場合より大きくなる不具合があった。

【 0 0 0 4 】

そこで、本発明者等は、先に、比表面積を向上させるためのコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能なセラミック担体を提案した（特願 2 0 0 0 - 1 0 4 9 9 4）。コーディエライト自体の比表面積を向上させる方法は、従来から検討されているが（例えば、特公平 5 - 5 0 3 3 8 号公報等）、酸処理や熱処理によりコーディエライトの結晶格子が破壊されて強度が低下するなど、実用的ではなかった。これに対し、特願 2 0 0 0 - 1 0 4 9 9 4 のセラミック担体は、酸素欠陥や格子欠陥のような欠陥や、微細なクラック等、比表面積として測定されない程度の微小な細孔を設けているので、強度を保持しつつ、触媒成分を直接担持させることが可能である。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、この触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を改良し、触媒を担持させてより優れた浄化性能を発揮できるセラミック担体を実現することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項 1 のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、上記基材セラミックの気孔率が 1 0 % 以上であることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

触媒を直接担持可能な上記セラミック担体は、表面にコート層を形成する従来のセラミック担体に比べると、排ガスの流れがセル壁表面に留まりにくい。そこで、本発明では、基材セラミックの気孔率を 1 0 % 以上に高くする。これにより、セル壁表面に開口する気孔によって排ガスの流れが乱されるので、セル壁表面の触媒との接触機会を増し、浄化性能が向上する。

【 0 0 0 8 】

請求項 2 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数

のセルを有し、セル密度が  $100 \text{ 個} / \text{inch}^2$  以上であることを特徴とする。

【0009】

セル密度を  $100 \text{ 個} / \text{inch}^2$  以上の高密度とすると、表面積が大きくなり、触媒を担持可能な面積が増加する。すなわち、触媒粒径および触媒粒子間隔を一定にしたまま、触媒担持量を増加できるため、浄化性能が向上する。あるいは、触媒担持量を一定にした場合、触媒粒子間隔を広くできるので、触媒の凝集等による劣化が防止できる。

【0010】

請求項3のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル壁が表面に凹凸を有していることを特徴とする。

【0011】

上記セル壁表面が凹凸を有していると、表面積が増加するので、触媒担持量の増加による浄化性能の向上、あるいは、触媒粒子間隔を広くして劣化を防止する等の同様の効果が得られる。また、表面の凹凸で、触媒近傍を流れるガス流れが乱され、触媒との接触機会が増して浄化性能が向上する効果もある。

【0012】

表面に凹凸を有するセル壁の具体例には、請求項4のセラミック触媒体のように、上記セル壁表面を波形面または粗面としたものがある。また、請求項5のセラミック触媒体のように、上記セル壁の表面に内方に突出する複数の突起を設けたものによっても、同様の効果が得られる。

【0013】

請求項6のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記ガス流路が非直線状であることを特徴とする。

【0014】

セル内に形成されるガス流路を非直線状とすることで、ガス流れを乱す効果があり、触媒との接触確率を高めて浄化性能を向上することができる。

【0015】

具体的には、請求項 7 のセラミック担体のように、上記担体全体を湾曲させると、ガス流路を非直線状とすることができる。または、請求項 8 のセラミック担体のように、上記多数のセルを流れ方向に湾曲する形状として、上記ガス流路が曲線状となるようにしてもよい。

## 【 0 0 1 6 】

請求項 9 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記セル断面形状が、多角形、L 字形、凸形、十字形、S 字形、鼓形、またはこれらを組み合わせた形状であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 7 】

同一断面積であれば、セル形状が円から離れるほどセル壁表面積は大きくなる。そこで、セル断面を円以外の種々の形状とし、またはこれらを組み合わせて、表面積を大きくすることができる。また、セル断面形状が複雑となることにより、排ガスの流れが乱されやすくなり、浄化性能が向上する。

## 【 0 0 1 8 】

請求項 1 0 のセラミック担体は、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体であって、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、上記多数のセルが、セル壁に多数の貫通孔を有していることを特徴とする。

## 【 0 0 1 9 】

セル壁に多数の貫通孔を設けると、隣接するセル間を排ガスが流通するために、排ガスの流れが乱されやすくなり、浄化性能が向上する。

## 【 0 0 2 0 】

請求項 1 1 のセラミック担体は、内部をガス流路とする略平行な多数のセルを有し、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有する複数のセラミック担体を、ガス流れ方向に直列に配設してなり、かつ上記複数のセラミック担体のセル壁が接続部において不連続となるように配置したことを特徴とする。

## 【 0 0 2 1 】



このようにすると、複数のセラミック担体の連結部で、流路壁が不連続となるので、ガス流れが乱され、浄化性能が向上する。

#### 【0022】

請求項12の発明は、上記請求項1ないし11のいずれか記載のセラミック担体に、コート層を形成することなく、触媒を直接担持してなるセラミック触媒体であり、触媒性能を効果的に発揮して、優れた浄化性能を実現する。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を用い、このセラミック担体に、触媒を担持して、セラミック触媒体とする。セラミック担体の基材には、例えば、理論組成が  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  で表されるコーディエライトを主成分とするセラミックが好適に用いられる。コーディエライト以外にも、アルミナ、ムライト、スピネル、チタン酸アルミニウム、チタニア、炭化珪素、リン酸ジルコニウム等のセラミックを用いることができる。担体形状は、略平行な多数のセルを有するハニカム形状、あるいは多孔質のフォーム形状とすることで、表面積を大きくしながら、直接触媒を担持できる基材セラミックの特性を最大限に活用できる。

#### 【0024】

セラミック担体は、基材セラミックの表面に、触媒を直接担持可能な多数の細孔を有している。この細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。 $\gamma$ -アルミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を担持可能とするには、これら細孔の直径あるいは幅が、通常、 $0.1\text{nm}$ 以上 $100\text{nm}$ 程度以下であり、細孔の深さは、 $0.05\text{nm}$ 以上であることが望ましい。この大きさで、従来と同等な量の触媒成分（ $1.5\text{g/L}$ ）を担持可能とするには、細孔の数が、 $1 \times 10^{11}$ 個/L以上、好ましくは $1 \times 10^{16}$ 個/L以上、より好ましくは $1 \times 10^{17}$ 個/L以上であるとよい。

## 【0025】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

## 【0026】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si（4+）、Al（3+）、Mg（2+）と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO（2-）を放出し、酸素欠陥が形成される。

## 【0027】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO（2-）を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。また、電気的中性を保つため、Si、Al、Mgの一部を放出し空孔を形成する。この場合

の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。なお、これら欠陥の大きさは数オングストローム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

## 【0028】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライトハニカム構造体中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が47重量%未満（酸素欠陥）または48重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が48重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.6より多くなり、コーディエライトの結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

## 【0029】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約100nm以下、好ましくは約10nm程度ないしそれ以下であるとよい。

## 【0030】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）

が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

## 【0031】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御でき、アモルファス相の形成に寄与すると考えられる原料中の微量成分（アルカリ金属元素やアルカリ土類金属等）を、通常量以上添加することによって、クラックの発生量を増加することができる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

## 【0032】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高圧水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。または、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

## 【 0 0 3 3 】

このようにして細孔を表面に多数形成したセラミック担体に、触媒成分を直接担持させたセラミック触媒体は、例えば、エンジンの排ガス浄化触媒等に好適に用いられる。この場合、触媒成分としては、通常、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒が使用される。CeO<sub>2</sub>等を助触媒として用いることも、もちろんできる。

## 【 0 0 3 4 】

触媒成分を担持させる場合には、触媒金属の化合物を溶媒に溶解した溶液に、セラミック担体を浸漬させるとよい。溶媒は水でもよいが、本発明のセラミック担体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばエタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、0.5 g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

## 【 0 0 3 5 】

触媒溶液に浸漬させたセラミック担体は、次いで、乾燥し、500℃ないし900℃程度で焼付ける。これにより、排ガスと接触する担体セル壁表面の細孔に触媒成分が担持されたセラミック触媒体が得られる。従来のγ-アルミナ等のコート層を用いるセラミック触媒体は、排ガスが入り込めない部分にも触媒成分が存在することがあったが、本発明のセラミック触媒体は、排ガスとの接触機会の多いセル壁表面に触媒成分が集中担持されるので、排ガス浄化に有効に活用できる。また、溶液を用いて担持しているため、触媒粒子が微粒化できるとともに、溶液が入り込める細孔には、気体が容易に侵入するから、排ガスと接触する部分にのみ効率よく触媒成分を担持できることになる。

## 【 0 0 3 6 】

ただし、触媒を直接担持可能な上記セラミック担体は、表面にコート層を形成する従来のセラミック担体に比べると、排ガスの流れがセル壁表面に留まりにくい。これを解決するには、例えば、基材セラミックの気孔率を10%以上、好ましくは30%以上に高くするのがよい。より好ましくは40%以上とする。気孔

率は、セル壁表面に開口する気孔を測定しているの、この数値が大きいことは排ガスと接触するセル壁表面により多くの気孔が存在することを示し、排ガスの流れを乱してセル壁表面に乱流が生じやすくする。これにより、セル壁表面に担持される触媒と排ガスとの接触確率が増加し、浄化性能が向上する。所望の気孔率とするには、担体材料や添加材、成形・焼成条件等を制御する方法、例えば、焼成温度で蒸散するカーボン粒子等を所定量添加しておく方法や、焼成後に後処理して表面に気孔を形成する方法等が、採用できる。

## 【0037】

図1は、気孔率を約10ないし50%の範囲で変化させたセラミック担体に、同一条件で触媒を担持させて得たセラミック触媒体の浄化性能の測定した結果である。セラミック担体は、タルク、カオリン、アルミナ等のコーディエライト化原料のうち、Al源の10重量%を価数の異なるW化合物で置換し、バインダー等を添加して混練したものをハニカム状に成形、乾燥（90℃、6時間）した後、1300℃以上で、2、5時間焼成して細孔となる欠陥を形成したものである。触媒には、PtとRhを使用し、所定の触媒担持量（1.5g/L）となるように調製した。触媒溶液としては、塩化白金酸と塩化ロジウムのエタノール溶液を用い、これにセラミック担体を浸漬した後、800℃で2時間の熱処理（大気雰囲気）を行って触媒化した。

## 【0038】

図1の縦軸の50%浄化温度は、浄化性能の評価の指標となるもので、以下の方法で求めた。まず、浄化性能評価用のセラミック触媒体のサンプル（サイズφ15×L10mm）に、HC（炭化水素）を含むモデルガスを導入するとともに、サンプルの温度を徐々に上げていき、以下の計算式から求められるHC浄化率が50%となる温度を、50%浄化温度とした。

$$\text{HC 浄化率} = \frac{[\text{入HCの濃度} - \text{出HCの濃度}]}{[\text{入HCの濃度}]} \times 100$$

また、気孔率の測定は、水銀圧入法で行った。

## 【0039】

図1に明らかなように、気孔率10%以上で50%浄化温度が300℃以下と

なり、30%以上で50%浄化温度が180℃以下、40%以上で50%浄化温度が160℃以下となっている。このように、気孔率が高くなるに従って50%浄化温度が低くなり、浄化性能が向上する。

## 【0040】

気孔率を制御する以外にも、例えば、セル密度を高くして表面積を大きくすることによって、浄化性能を高めることができる。具体的には、セル密度を100個/ $\text{inch}^2$ 以上、好ましくは400個/ $\text{inch}^2$ 以上にするのがよい。より好ましくは900個/ $\text{inch}^2$ 以上とする。セル密度が高いほど、表面積が大きくなり、触媒を担持可能な面積が増加する。よって、触媒粒径および触媒粒子間隔を一定にしたまま、触媒担持量を増加できるため、浄化性能が向上する。あるいは、触媒担持量を一定にした場合には、触媒粒子間隔が広がるので、触媒の凝集等による劣化が防止できる。

## 【0041】

図2は、セラミック担体のセル密度と、劣化試験後の浄化性能（50%浄化温度）を測定した結果である。セラミック担体の製作は、上記図1と同様の方法で行い、成形用金型を変更することにより所定のセル密度とした。触媒の担持も同様に行い、塩化白金酸と塩化ロジウムのエタノール溶液を用いて所定の触媒担持量（1.5 g/L）となるように調製した。これを800℃で2時間の熱処理（大気雰囲気）を行って触媒化した。

## 【0042】

図2のように、セル密度が100個/ $\text{inch}^2$ 未満では、50%浄化温度は400℃以上で $\text{C}_3\text{H}_6$ の自然発火温度と同等であり、浄化性能を示さない。セル密度が400個/ $\text{inch}^2$ 以上で、50%浄化温度が300℃以下となり、セル密度が900個/ $\text{inch}^2$ 以上で、50%浄化温度が220℃以下となる。このように、セル密度が大きくなるに従って50%浄化温度が低くなり、浄化性能が向上することがわかる。

## 【0043】

セル密度が同一である場合には、例えば、図3のように、セル壁1表面全体が、押出軸方向または押出軸と垂直な方向に波打つ波形面となっていると、表面積

がより大きくなる。また、表面の凹凸によって排ガスの流れが乱されるので、触媒と接触しやすくなる利点がある。波形面とするには、例えば、ハニカム成形時の成形速度等を調整すればよい。波形面のような規則的な形状以外にも、表面処理を行って粗面とする等、セル壁1表面が凹凸を有していれば、同様の効果が得られる。

## 【0044】

排ガスの流れを乱す手段として、セル内に形成されるガス流路を非直線状とすることもできる。具体的には、図4(a)のように、押出軸が円弧状の曲線となるようにセラミック担体2全体を湾曲させると、ガス流路が曲線状となるので、流入する排ガスが乱流となりやすい。または、担体2の外形は通常の円筒形状とし、その内部に形成される多数のセルが、流れ方向に湾曲するようにしてもよい。例えば、図4(b)のように、押出軸を中心にセル3が螺旋状に回転するように形成すると、同様に、ガス流路が曲線状となる。このようにしても、触媒との接触確率を高めて浄化性能を向上することができる。

## 【0045】

セル断面の形状は、同一断面積であれば、セル形状が円から離れるほどセル壁表面積は大きくなる。そこで、セル断面を円以外の種々の形状とし、またはこれらを組み合わせて、表面積を大きくすることができる。具体的には、図5(a)～(e)に示す正方形、正三角形、正六角形、長方形、二等辺三角形等の多角形、正六角形内に他の形状を組み合わせた形状(図5(f))、L字形(図5(g))、凸形(図5(h))、十字形(図5(i))、S字形(図5(j))、鼓形(図5(k))、(l))等が挙げられる。セル断面形状が複雑となることにより、排ガスの流れが乱されやすくなり、浄化性能が向上する。

## 【0046】

これらセル形状において、さらにセル壁表面から内方に突出する複数の突起を形成することもできる。例えば、図6(a)～(c)には、正方形、正三角形、正六角形のセル3の各内表面に流路方向に延びる突起としてのフィン4を設けており、これにより、ガス流れを乱すことができる。また、フィン4表面に触媒を担持させれば、触媒担持面積が増加し触媒性能が向上する。図6(d)、(e)



のように、各セル内表面に設けるフィン 4 を 2 本ないしそれ以上としたり、十字形状のフィン 4 を設けることもできる。さらに、図 3 (f) のように、セル壁 1 をギザギサな形状に形成してもよい。

【 0 0 4 7 】

図 7 のように、セル壁 1 を貫通して多数の貫通孔 5 を形成することもできる。セル壁 1 に多数の貫通孔 5 を設けると、隣接するセル 3 間を排ガスが流通するために、排ガスの流れが乱されやすくなる。また、排ガスが担体内に長く留まり、触媒との接触機会が増すために、浄化性能が向上する。貫通孔 5 の大きさは、 $30\mu\text{m}$  以上であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

図 8 に示すように、複数のセラミック担体 2 1、2 2、2 3 を、流路方向に直列に配置することもできる。この時、上流のセラミック担体 2 1 に対し、下流側のセラミック担体 2 2 を、押出軸を中心に相対回転させて（例えば  $45^\circ$  程度）配置し、連結部においてセル壁 1 が連続した面とならないようにする。セラミック担体 2 2 とセラミック担体 2 3 も同様にする。このようにするとセル 3 内に形成される流路壁が連続しないので、セラミック担体 2 1 を通過した排ガスが、下流側のセラミック担体 2 2 に流入する際に乱され、また、異なる複数の流路に連通するので、触媒との接触機会が増して、浄化性能が向上する。なお、表面に触媒を直接担持するセラミック担体は、コート層が不要で、圧損が小さいため、複数のセラミック担体 2 1、2 2、2 3 を直列に接続しても、圧損増による不具合は生じない。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

気孔率と 50% 浄化温度の関係を示す図である。

【図 2】

セル密度と 50% 浄化温度の関係を示す図である。

【図 3】

凹凸を有するセル壁形状の一例を示す図で、表面を波形面としたセル壁の模式的な図である。

【図 4】

ガス流路を非直線状としたセラミック担体の例を示す図で、（a）は全体を湾曲させたセラミック担体の模式的な図、（b）はセルを湾曲させたセラミック担体の模式的な図である。

【図 5】

（a）～（1）はセル断面形状の例をそれぞれ示すセル断面図である。

【図 6】

（a）～（f）はセル壁に突起を形成した例をそれぞれ示すセル断面図である。

【図 7】

セル壁に貫通孔を形成したセラミック担体の部分拡大図である。

【図 8】

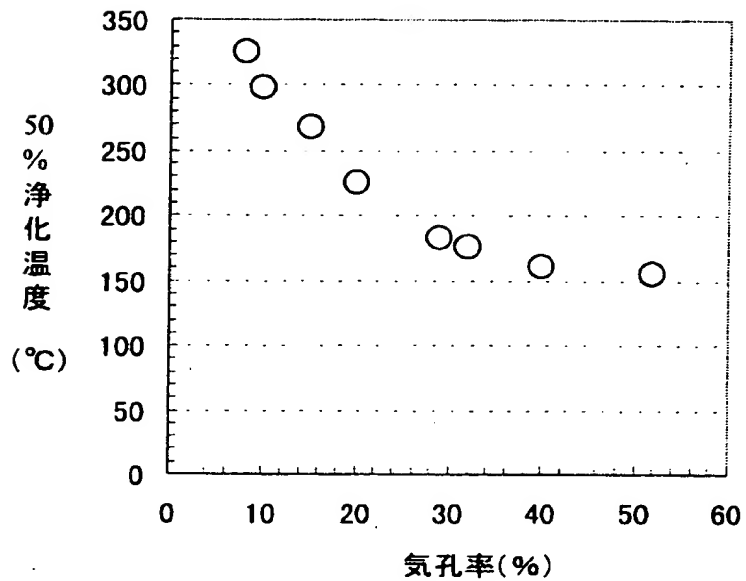
複数のセラミック担体を直列配置した例を示す図である。

【符号の説明】

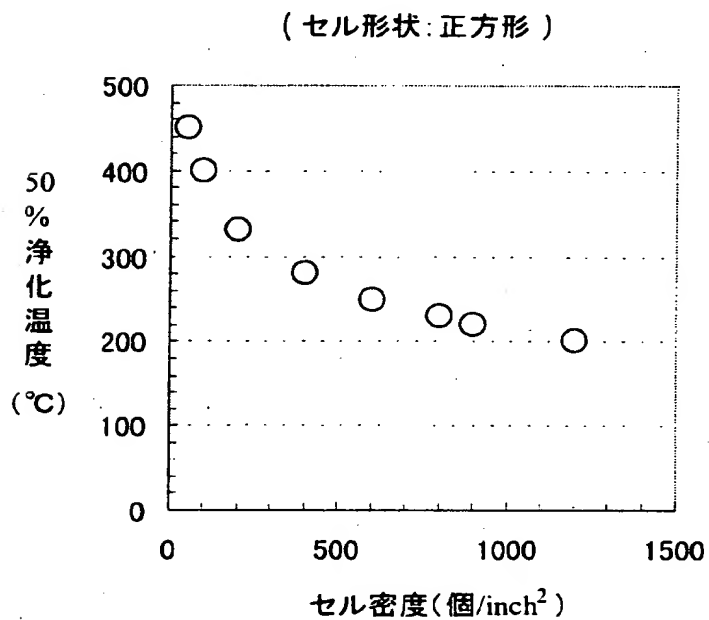
- 1 セル壁
- 2 セラミック担体
- 3 セル
- 4 フィン
- 5 貫通孔

【書類名】 図面

【図 1】

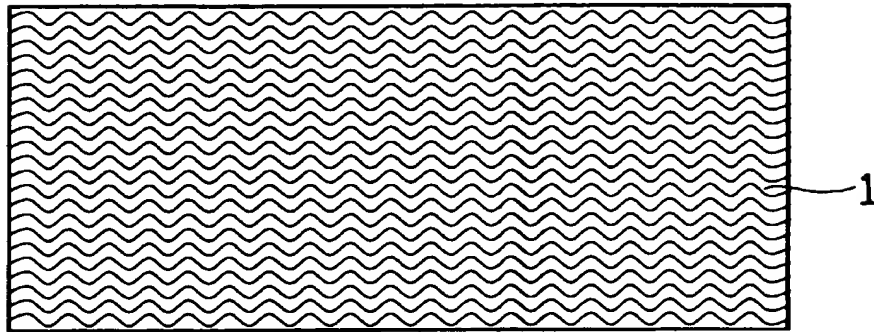


【図 2】



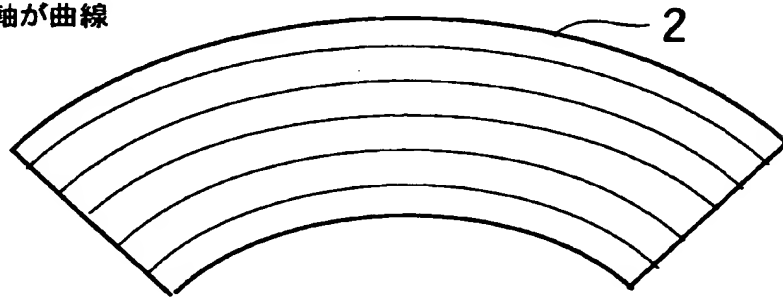
【図 3】

セル壁を押出軸方向または押出軸に垂直な方向に波状

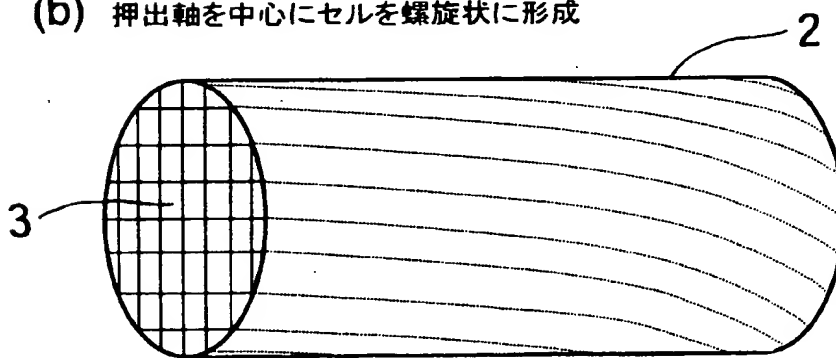


【図 4】

(a) 押出軸が曲線

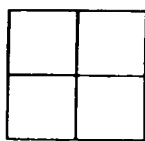


(b) 押出軸を中心にセルを螺旋状に形成

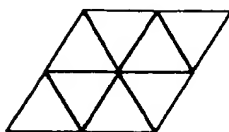


【図 5】

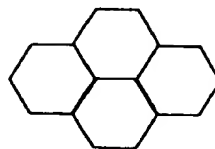
(a) 正方形



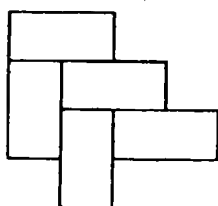
(b) 正三角形



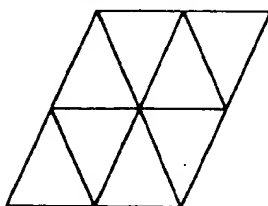
(c) 正六角形



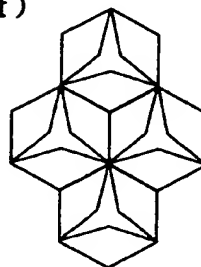
(d) 長方形



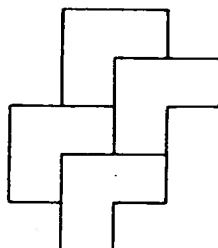
(e) 二等辺三角形



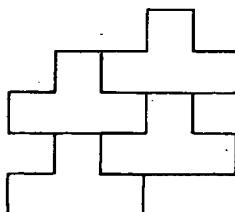
(f)



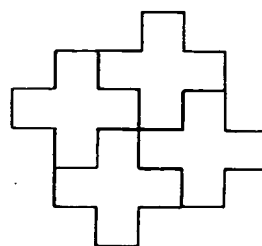
(g) L字形



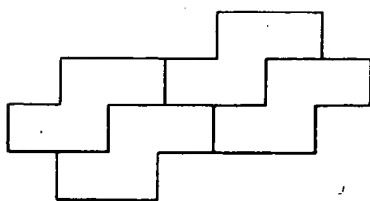
(h) 凸形



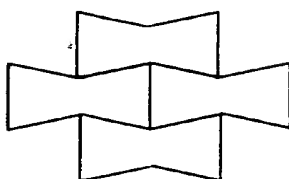
(i) 十字形



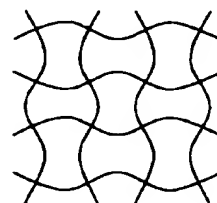
(j) S字形



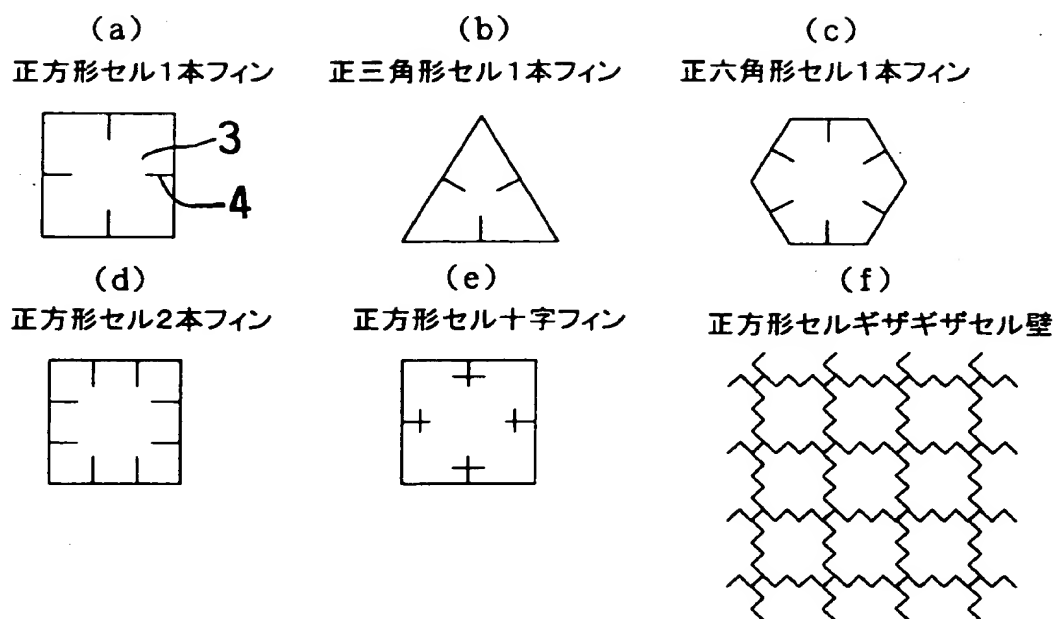
(k) 鼓形(直線)



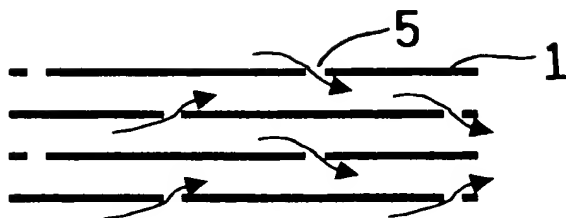
(l) 鼓形(曲線)



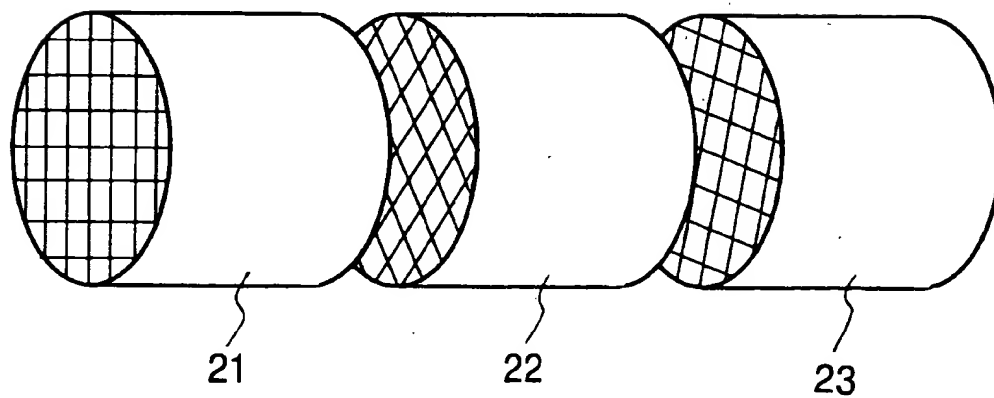
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を用い、より優れた触媒性能を有するセラミック触媒体を実現する。

【解決手段】 基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体において、基材セラミックの気孔率を10%以上とする。気孔率を高くすると、セル壁表面に開口する気孔によって排ガスの流れが乱されるので、セル壁表面の触媒との接触機会が増し、浄化性能が向上する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日	1990年 8月 7日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名	株式会社日本自動車部品総合研究所



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー